

羟基封端聚二甲基硅氧烷低聚物 阴离子乳液聚合研究^{*}

彭忠利¹, 伍 青¹, 王跃林², 杨绍涛²

(1. 中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275;
2. 广东省白云粘胶工程技术研究开发中心, 广东 广州 510510)

摘 要: 用羟基封端聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 低聚物为原料通过阴离子乳液聚合制备了聚硅氧烷乳液。研究了各种因素对乳液粒子粒径和聚合速度的影响, 结果表明乳液粒子粒径随乳化压力的增大、反应时间的延长、平衡状态时, 温度的降低而减小; 而乳化次数对乳液粒子粒径没有多大影响; 在一定范围内乳液粒子粒径还随乳化剂/羟基封端 PDMS 低聚物的质量比和乳化剂/水的质量比增大而减小; 聚合速度却随乳化剂/羟基封端 PDMS 低聚物的质量比和乳化剂/水的质量比增大而增大。

关键词: 羟基封端聚二甲基硅氧烷低聚物; 聚硅氧烷乳液; 乳液粒子粒径; 聚合速度

中图分类号: O634.4⁺1; TQ316.33⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 05-0047-04

聚硅氧烷由于本身独特的结构, 使得它具有质地柔软、表面能低、生理惰性及耐高低温等特点。聚硅氧烷乳液已作为高档织物整理剂、化妆品和防水涂料来使用, 倍受人们青睐。早在 1959 年就有人对聚硅氧烷乳液进行过研究^[1]。1969 年 Weyenberg 等^[2]对阴离子乳液聚合聚硅氧烷进行了研究, 张兴华等^[3-5]在上世纪 80 年代则对阳离子型聚硅氧烷乳液作了一系列研究, 但对如何控制乳液粒子的粒径和粒径分布都没有做深入探讨。而乳液粒子粒径大小及分布对乳液的稳定性及性能有着及其重要的作用。早期的聚硅氧烷乳液绝大部分是用聚硅氧烷环状低聚物开环聚合而成, 这种乳液不可避免存在相当数量的低分子环状体, 这些低分子环状体对以后由乳液制成的涂料、黏合剂等产品的性能会造成不良影响。而用羟基封端 PDMS 低聚物为原料通过乳液聚合制得的乳液则不会出现上述情况^[6,7]。随着原料工业的发展, 羟基封端 PDMS 低聚物的大批量生产成为可能, 用该种原料进行乳液聚合制备水基聚合物成为一种趋势。

本文以羟基封端 PDMS 低聚物为起始原料, 通过阴离子乳液聚合制备了聚硅氧烷乳液, 对各种因素对乳液粒子粒径和聚合速度的影响作了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

羟基封端 PDMS 低聚物 (黏度: 40 mPa·s, 江

西星火有机硅厂); 十二烷基苯磺酸 (DBSA) (南京烷基苯厂); 其它化学试剂均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水; 高压均质机 (上海东华高压均质机厂); MasterSizer 2000 激光粒径分析仪; HADV-II⁺型 Brookfield 旋转黏度计; ALV/DLS/SLS 5022F 光散射仪。Waters 公司凝胶渗透色谱 (GPC) 仪。

1.2 聚合反应

将一定量的十二烷基苯磺酸 (DBSA) 溶于适量的蒸馏水中, 然后再加入一定量的羟基封端 PDMS 低聚物, 搅拌, 在一级阀压力 60 MPa 下, 通过高压均质机 4 次后 (高压均质机有两个阀, 可单独使用, 也可配合一起使用), 放置在不同温度下, 备用。

1.3 乳液粒子体积平均粒径测定

于不同时间取出乳液一部分, 用 $w = 10\%$ NaHCO₃ 溶液中和至 pH 7, 将中和后的乳液稀释后在 MasterSizer 2000 激光粒径分析仪上测定粒径。

1.4 聚硅氧烷粘度及分子量的测定

将乳液用 $w = 10\%$ NaHCO₃ 溶液中和至 pH 7, 加入异丙醇破乳, 将破乳后得到的聚硅氧烷放入 150 °C 的鼓风干燥箱 30 min, 取出, 冷却, 在 HADV-II⁺型 Brookfield 旋转黏度计上测定黏度 (20 °C, 7 号转子, 1.5 r/min); 聚硅氧烷经四氢呋喃溶解, 甲醇为沉淀剂提纯后, 在 60 °C 真空干燥箱干燥, 以甲苯为溶剂, 在 ALV/DLS/SLS 5022F 光散射

* 收稿日期: 2003-01-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29974039)

作者简介: 彭忠利 (1968 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 伍 青; E-mail: ceswuq@zsu.edu.cn

仪上 (He-Ne Laser, $\lambda_0=632\text{ nm}$) 测定绝对分子质量 (测定温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。以聚苯乙烯为标样, 四氢呋喃为流动相和溶剂, GPC 仪测定相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 乳化压力的影响

表 1 为乳化压力对乳液粒子粒径大小的影响, 表明乳液粒子粒径随乳化压力的增大而变小; 使用一级阀比相应使用二级阀获得的乳液粒子更细, 单独使用一级阀比一级阀和二级阀配合使用, 得到的乳液粒子还小; 与文献[6]不同的是, 乳液粒子粒径均随反应时间的延长而变小。笔者认为这是由于随反应时间的延长, 聚硅氧烷的相对分子质量逐渐增大, 导致乳液粒子的密度变小, 体积也随之变小, 这点还可以在下面的实验中得到证实。

表 1 乳化压力对乳液粒子粒径的影响¹⁾

Tab 1 The effect of emulsification pressure on emulsion particle size

压力/MPa	处理 I 后的粒径/ μm	处理 II 后的粒径/ μm
10^a	0.811	0.411
20^a	0.734	0.355
10^b	0.376	0.351
20^b	0.283	0.243
40^b	0.204	0.196
60^b	0.180	0.177
$10^a, 20^b$	0.450	0.257
$10^a, 40^b$	0.219	0.209
$10^a, 60^b$	0.192	0.181
$20^a, 40^b$	0.212	0.203
$20^a, 60^b$	0.198	0.187

1) 羟基封端 PDMS 低聚物 60 g, DBSA 1.54 g 水 154 g; 温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

a 二级阀压力, b 一级阀压力;

处理 I: 乳液制备后立刻中和;

处理 II: 乳液制备后放置 10 h 中和

2.2 乳化次数对乳液粒子粒径的影响

表 2 为乳化次数与乳液粒子粒径的关系。结果表明高压均质机的乳化效果相当好, 乳化次数对乳液粒子粒径并没有多大影响。

表 2 乳化次数对乳液粒子粒径的影响¹⁾

Tab 2 The effect of emulsification time on emulsion particle size

乳化次数	2	3	4	5	6
粒径/ μm	0.221	0.214	0.212	0.211	0.211

1) 羟基封端 PDMS 低聚物 100 g DBSA 2.5 g 水 150 g;

温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 乳液制备后立刻中和

2.3 DBSA 用量的影响

从图 1 可以看出, 当羟基封端 PDMS 低聚物与水的质量比一定时, 乳液粒子粒径随 DBSA 的用量增加而变小, 但当 DBSA 的用量达到某一数值时, 乳液粒子粒径变化很小, 表明此时 DBSA 相对油相和水相来说已经饱和了。在相同时间内, 聚硅氧烷的粘度随 DBSA 用量的增大而增大, 说明羟基封端 PDMS 低聚物的聚合速度随 DBSA 用量的增大而加快。聚硅氧烷的黏度还随反应时间的延长而增大, 表明羟基封端 PDMS 低聚物的阴离子乳液聚合是个逐步聚合反应。

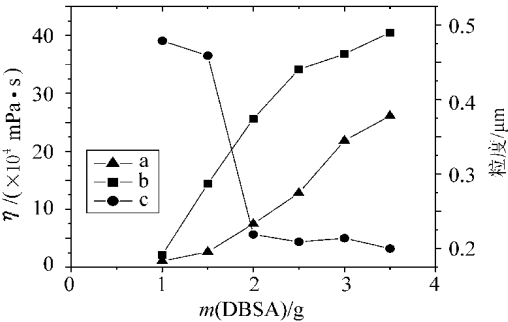


图 1 DBSA 用量对乳液粒子粒径及聚硅氧烷黏度的影响

Fig 1 The effect of DBSA dosage on emulsion particle size and viscosity of silicone

羟基封端 PDMS 低聚物 100 g 水 100 g 温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

- (a) 聚硅氧烷黏度随 DBSA 用量变化曲线, 乳液制备后放置 5 h 中和
- (b) 聚硅氧烷黏度随 DBSA 用量变化曲线, 乳液制备后放置 10 h 中和
- (c) 乳液粒子粒径随 DBSA 用量变化曲线, 乳液制备后立刻中和

2.4 羟基封端 PDMS 低聚物用量的影响

从图 2 可知, 当 DBSA/水的质量比一定时, 在一定范围内乳液粒子粒径与羟基封端 PDMS 低聚物用量无关。当羟基封端 PDMS 低聚物的用量增大到一定数值, 即 DBSA/羟基封端 PDMS 低聚物的质量比降低到 (2.0/100) 时, 乳液粒子粒径突然增大。在相同时间内, 随着羟基封端 PDMS 低聚物用量的增加, 即 DBSA/羟基封端 PDMS 低聚物的质量比降低, PDMS 黏度降低, 表明羟基封端 PDMS 低聚物聚合速度减慢。说明乳液粒子粒径及聚合速度与 DBSA/羟基封端 PDMS 低聚物的质量比有关。从图 1 和图 2 还可以看出, 乳液粒子粒径和聚合速度存在一种对应关系, 即乳液粒子粒径较小的, 聚合速度较快。可能是因为乳液粒子粒径变小, 其比表面积增大, 与 DBSA 的接触面积就增大, 导致聚合速度加快。

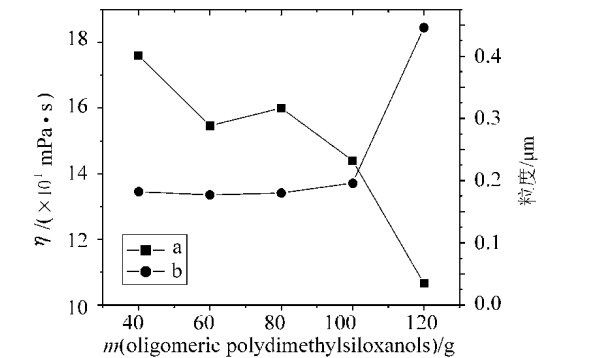


图 2 羟基封端 PDMS 低聚物用量对乳液粒子粒径及聚硅氧烷黏度的影响

Fig 2 The effect of oligomeric polydimethylsiloxane dosage on emulsion particle size and viscosity of silicone
水 150 g DBSA 2 g 温度 30 ℃

- (a) 聚硅氧烷黏度随羟基封端 PDMS 低聚物用量变化曲线，乳液制备后放置 5 h 中和
- (b) 乳液粒子粒径随羟基封端 PDMS 低聚物用量变化曲线，乳液制备后立刻中和

2.5 水用量的影响

表 3 是水的用量对乳液粒子粒径的影响，可以看出，当 DBSA/羟基硅油的质量比一定时，在一定范围内，乳液粒子粒径与水的用量无关，即与 DBSA/水的质量比无关，但当水的用量增大到某一数值时，即 DBSA/水的质量比降低到某一数值时，乳液粒子粒径开始变大。而在相同时间内聚硅氧烷的黏度随水的用量的增大而减低，表明乳液粒子粒径及聚合速度不仅与 DBSA/羟基硅油的质量比有关，而且与 DBSA/水的质量比有关。

表 3 水的用量对乳液粒子粒径的影响¹⁾
Tab 3 The effect of water dosage on emulsion particles size and viscosity of silicone

$\frac{m_w}{g}$	$\frac{m(DBSA)}{m_w}$	粒径 μm	处理 I 黏度 (mPa·s)	处理 II 黏度 (mPa·s)
66.6	0.0375	0.211	1.60×10^5	4.43×10^5
100	0.0250	0.204	1.49×10^5	3.63×10^5
150	0.0167	0.200	1.12×10^5	3.41×10^5
233.3	0.0107	0.497	0.64×10^5	2.13×10^5

1) $m(DBSA)=2.5\text{ g}$ 羟基封端 PDMS 低聚物 100 g 温度 30 ℃; 乳液制备后立刻中和后测量粒径; 处理 I 为乳液制备后放置 5 h 中和; 处理 II 为乳液制备后放置 10 h 中和

2.6 温度的影响

从表 4 可以看出，乳液粒子粒径随反应时间的延长而变小。在不同温度下达到平衡状态（聚硅氧烷的粘度不再随时间而变化）时，高温下的乳液粒子粒径要比低温下的乳液粒子粒径大。

从表 5 可以看出，在低温下的 PDMS 平衡相对分子质量要比高温下的平衡相对分子质量大。在一定温度下，聚硅氧烷的平衡相对分子质量(M_E)可用下式表示^[6]：

$$M_E = 2m_0 (K_E K_H)^{1/2} p^{-1/2}$$

式中， m_0 、 K_E 及 K_H 均为常数， p 为液相中水的蒸汽压。 p 可以认为是纯水的蒸汽压，因为在平衡状态时，高温下， p 值大，这样 M_E 就小。因此在高温下，聚硅氧烷乳液达到平衡状态时，乳胶粒的密度就比低温下的乳胶粒密度小，导致乳液粒子粒径在高温下比在低温下的乳液粒子粒径大。

表 4 温度对乳液粒子粒径的影响¹⁾

Tab 4 The effect of temperature on emulsion particle size

$\theta/^\circ C$	不同时间/h 下的粒径 μm			
	0	24	38	62
50			0.271 ²⁾	
40			0.268 ²⁾	
30	0.532	0.239		0.242
20			0.242 ²⁾	
10	0.243 ²⁾			

- 1) 羟基封端 PDMS 低聚物 500 g 水 500 g $m(DBSA)=12.5\text{ g}$
- 2) 乳液在 30 ℃下放置 24 h 后再移至不同温度下放置 38 h 中和

表 5 温度对聚硅氧烷 M_E 的影响¹⁾

Tab 5 The effect of temperature on M_E of silicone

$\theta/^\circ C$	黏度 (mPa·s)	M_w^a (g·mol ⁻¹)	M_n^b (g·mol ⁻¹)	M_w^b (g·mol ⁻¹)	$\frac{M_n^b}{M_w^b}$
50	1.60×10^5	1.03×10^5	3.72×10^4	9.32×10^4	2.50
40	4.75×10^5	1.36×10^5	3.59×10^4	10.68×10^4	2.98
30	12.96×10^5	1.71×10^5	4.15×10^4	12.88×10^4	3.10
20	43.94×10^5	2.27×10^5	4.33×10^4	15.68×10^4	3.60
10	149.8×10^5	3.19×10^5	6.13×10^4	20.88×10^4	3.40

1) a 为光散射测定, b 为 GPC 测定

3 结 论

用羟基封端 PDMS 低聚物采用阴离子乳液聚合可制备乳液粒子细小的聚硅氧烷乳液；乳化压力、乳液各组份用量、反应时间及温度对乳液粒子粒径和聚合速度都有不同程度的影响。

参考文献:

[1] HYDE J F, WEHRLY J R. Polymerization of organopolysiloxanes in aqueous emulsion[J]. US2891920, 1959.

[2] WEYENBERG D R, FINDLAY D E, CEKADA J, et al. Anionic emulsion polymerization of siloxanes[J]. J Polymer Sci(Part C), 1969, 27: 27—34.

[3] 张兴华, 杨亚君, 刘淑芳. 硅氧烷乳液聚合的研究(II)
八甲基环四硅氧烷阳离子乳液聚合机理[J]. 高分子
通讯, 1982(4): 266—270.

[4] 张兴华, 刘香鸾, 戴道荣. 硅氧烷乳液聚合的研究(I)
环硅氧烷在阳离子乳化剂存在下的乳化与聚合[J].
高分子通讯, 1982(2): 154—157.

[5] 张兴华, 杨亚君, 刘香鸾. 硅氧烷乳液聚合的研究(III)
八甲基环四硅氧烷在阳离子乳液聚合过程中乳液颗
粒的形成[J]. 高分子通讯, 1983(2): 104—109.

[6] SAAM J C, HUEBNER D J. Condensation polymerization of
oligomeric polydimethylsiloxanols in aqueous emulsion[J].
J Chem Sci, Polymer Chemistry, 1982, 20: 3353—3369.

[7] GRAIVER D, HUEBNER D J, SAAM J C. Emulsion poly -
merized polydimethylsiloxane [J]. Rubber Chemistry and
Technology, 1983, 56: 918—926.

Studies on Cationic Emulsion Polymerization of
Oligomeric Polydimethylsiloxanols

PENG Zhong ti¹, WU Qing¹, WANG Yue lin², YANG Shao tao²

(1. Institute of Polymer Science, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Guangdong Baiyun R &D Center of Adhesive and Sealant, Guangzhou 510510, China)

Abstract: Silicone emulsion was prepared by cationic emulsion polymerization of oligomeric polydimethylsiloxanols. The effect of emulsification pressure, dosage of ingredient of emulsion, reaction time, reaction temperature and emulsification time on emulsion particle size and rate of polymerization was studied. It was found that the size of emulsion particle became smaller as the increase of emulsification pressure, reaction time, mass ratio of emulsifier to oligomeric polydimethylsiloxanols, and mass ratio of emulsifier to water within certain range. The falling of reaction temperature in the equilibrium conditions also made the emulsion particle smaller; however, the emulsification time did not show obvious influence on the size of emulsion particle. Polymerization rate could be increased by the increase of mass ratios of emulsifier to oligomeric polydimethylsiloxanols and to water.

Key words: oligomeric polydimethylsiloxanols; silicone emulsion; size of emulsion particle; rate of polymerization